

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-259017

(P2001-259017A)

(13) 公開日 平成13年9月25日 (2001.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
A 6 1 L 27/00		A 6 1 L 27/00	K 4 C 0 5 9
A 6 1 C 8/00		A 6 1 C 8/00	Z 4 C 0 8 1
A 6 1 F 2/28		A 6 1 F 2/28	4 C 0 9 7
B 2 2 F 3/105		B 2 2 F 3/105	4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/447		C 2 2 C 1/05	E 4 K 0 1 9

審査請求 未請求 請求項の数8 書面 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-121766(P2000-121766)

(22) 出願日 平成12年3月19日 (2000.3.19)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年9月20日
日本歯科技工学会発行の「歯科材料・器械 第18巻特別
号34」に発表

(71) 出願人 505136391

亘理 文夫

北海道札幌市東区北16条東8丁目1番18-701号

(71) 出願人 000206048

大森 守

宮城県仙台市泉区高森1-1-42

(72) 発明者 亘理 文夫

札幌市東区北16条東8丁目1-18-701

(72) 発明者 大森 守

仙台市泉区高森1-1-42

(72) 発明者 平井 敏雄

仙台市泉区高森3-4-91

最終頁に続く

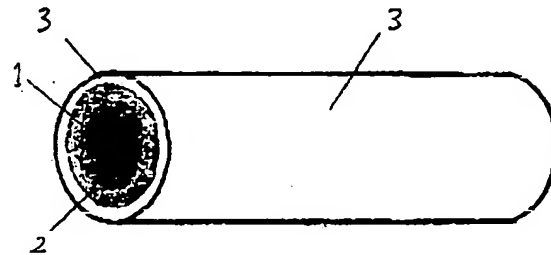
(54) 【発明の名称】 生体材料用リン酸カルシウム-チタン系複合材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リン酸カルシウムの1種であるハイドロキシアパタイトとチタンとの複合材料は破壊靱性が低く容易に破壊し、同系の濃度傾斜材料は遅発分解を起こし不安定であった。

【解決手段】 放電プラズマ焼結法を用い、焼結効果の促進、焼結温度の低温化により、チタンの共存下でもアパタイトの分解が進行せずに十分な焼結を行ない、緻密で破壊靱性の高い生体材料用リン酸カルシウム-チタン系複合材料、遅発分解しない濃度傾斜材料を作製することができる。

【効果】 生体親和性と機械的特性を兼ね備えた、安定で信頼性のある生体材料を作製できる。



BEST AVAILABLE COPY

(2) 001-259017 (P2001-259017A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】リン酸カルシウム20～80%と、チタン80～20%からなり、90%以上の相対密度を有する生体用複合材料。

【請求項2】チタンを中心材に、リン酸カルシウムを周辺材とし、チタンとリン酸カルシウム間の中間層において傾斜的に両者の組成が変化し、90%以上の相対密度を有する生体用複合材料。

【請求項3】チタン材を底部とし、リン酸カルシウムを上部とし、チタンとリン酸カルシウムの間の中間層において両者の組成が傾斜的に変化している、90%以上の相対密度を有する生体用複合材料。

【請求項4】リン酸カルシウムとチタンとの混合粉末を黒鉛型に充填し、放電プラズマシステム（SPS）に設置し、真空中あるいは非酸化性雰囲気中で、5～100 MPaに加圧しながら、前記、黒鉛型に直接パルス状直流、あるいは短形波を乗せた直流を流して、750～1300℃の温度に0.1～60分間、加熱して、相対密度90%以上に焼結する生体材料用複合材料の製造方法。

【請求項5】前記、リン酸カルシウムとチタンとの混合粉末を組成が傾斜するように黒鉛型に充填することを特徴とする請求項4記載の生体材料用複合材料の製造方法。

【請求項6】リン酸カルシウムとチタンとの混合粉末を弾性体型に充填し、冷間プレスまたは冷間静水圧プレスにより成形し、この成型体を黒鉛型に入れてあるBN粉、SiC粉、Si3N4粉、炭素粉、AlN粉のいずれか少なくとも1種以上の粉の中に埋め込み、この黒鉛型を放電プラズマシステム（SPS）に設置し、真空中あるいは非酸化性雰囲気中で、5～100 MPaで加圧しながら、前記黒鉛型に直接パルス状直流、あるいは短形波を乗せた直流を流して、750～1300℃の温度に0.1～60分間、加熱して、相対密度90%以上に焼結する生体材料用複合材料の製造方法。

【請求項7】前記、リン酸カルシウムとチタンとの混合粉末を組成が傾斜するように弾性体型に充填することを特徴とする請求項6記載の生体材料用複合材料の製造方法。

【請求項8】請求項4、5、6、7においてチタン粉に水素化チタン粉を用いる密度90%以上の生体材料用複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生体の骨の代わりとして使用可能な、高靱性で高生体活性を示す生体材料用複合材料、およびその製造方法に関するものである。

【0001】

【従来の技術】生体の骨に代わる材料としてはアルミナ、ジルコニア、バイオガラス、リン酸カルシウム、チ

タン系属（Ti）などが考えられ、この中にはすでに実用に供されているものもある。この内アルミナとジルコニアとは強度が大きいものの、生体活性に乏しいために使われることは少ない。バイオガラスは生体活性ではあるものの靱性が小さく強度が要求される所に使うことができない。また脆性材料であるために衝撃力により容易に破壊しその破面は鋭角状を呈し、破折時、危険である。チタンは靱性と強度に優れているために、生体活性がさほどなくとも使われることが多い。生体材料として重要なことは、生体に対して毒性が無く、生体親和性がよいことであり、リン酸カルシウムはこの条件を満たす材料であり、中でもハイドロキシアパタイト（HAP）は最も生体親和性にすぐれている。しかしこのハイドロキシアパタイトの緻密な焼結体の靱性値はセラミックスの中では小さいガラスよりもさらに小さいため、きわめて容易に破折し、信頼性のある実用材料として使用することは不可能である。

【0002】この破壊靱性値の小さいアパタイトの欠点をカバーするために従来、アパタイトをチタン表面にプラズマ溶射したアパタイトコーティングチタンのインプラント（人工骨または人工歯根）が使われてきた。しかしこの方法ではアパタイトが溶射時の高温のため結晶が分解してアモルファス化し、本来の生体親和性を損なう結果になり、さらに生体埋入中にアパタイトコーティング皮膜が剥離あるいは体細胞に貪食、吸収されて消滅し、インプラントの固定が悪くなり、最終的に失敗に至る欠点があった。

【0003】破壊靱性値の小さな欠点を克服するいくつかの原理的に異なる方法としてリン酸カルシウムに他物質を添加して強化する方法がある。これはセラミックスの高靱化を図るもので有効な二、三の方法が試みられている。その内マイクロクラック生成やクラックの偏向による方法は靱性の向上が小さく、実用的な靱性まで大きくできる機構ではない。ジルコニアはマルテンサイト変態を利用することで高靱化が達成されている。しかしリン酸カルシウムはマルテンサイト変態しないため、他のアルテンサイト変態する化合物と複合化して高靱化する必要がある。セラミックスの中でマルテンサイト変態を利用して高靱化に成功しているのはジルコニアのみであるため、ハイドロキシアパタイトとジルコニアの複合化も試みられてきた。しかしこの両者の焼結温度が異なり、ジルコニアを焼結できる温度である1400℃まで上げると、ハイドロキシアパタイトは部分的に分解し、複合材料を緻密なものとするには不可能である。これまで述べてきたように、ハイドロキシアパタイトを実用化できるまでに靱性を上げることは今のところ成功していない。一方、セラミックスを金属で高靱化する方法も有効であり、リン酸カルシウムとチタン金属との複合材料が合成できれば、靱性値も大きく生体活性も大きい優れた材料になると期待されてきた。

BEST AVAILABLE COPY

(3) 001-259017 (P2001-259017A)

【0004】しかしチタンとリン酸カルシウムでは最適焼結条件が全く異なっており、複合材料として両者を同一条件で焼結しても適切な特性を有する焼結体を得ることは不可能であった。チタンは高温できわめて反応活性に富み、酸化しやすく真空または還元性雰囲気中で安定であるのに対し、リン酸カルシウムは酸化性雰囲気中で安定である。チタンの焼結には1300℃程度の高温が必要であるが、この温度域ではわずかな酸素分圧の存在により、チタンへの酸素固溶や表面酸化は免れず、大気中での焼成はチタンが酸化して全く使いものにならない。一方、リン酸カルシウムは真空中、不活性ガス雰囲気中で不安定になり、ことに高温で反応性が高く還元的に作用する傾向のあるチタン粉末の共存下では分解が促進される。このため傾斜材では各部位で焼成後の熱収縮が異なるため内部応力が残留しやすく、一見、焼成直後は正常通り作製できたように見えても、近接膨張が起こり、自壊するに至ることが避けられなかった。

【0005】

【発明の解決しようとする課題】前述のリン酸カルシウムとチタンからなる複合材料の緻密化には、従来の焼結技術では達成できないために不可能と考えられてきた。従来の焼結技術とは、無加圧焼結法、ホットプレス法、熱間静水圧プレス（HIP）法さらに高周波誘導加熱法の4種類である。この内、無加圧焼結法は焼結を熱のみで行なうものである。しかしチタンは表面の強固な酸化皮膜の存在のために焼結が容易ではなく、十分な焼結効果を得るためには真空またはアルゴン雰囲気下、粉末粒同士の密着が起きる十分な粉体密度と十分な加熱温度が必須である。通常の電気が焼結を用いる無加圧焼結法は粉末粒同士の密着が起きる十分な粉体密度が得られず、金属光沢を呈する緻密な焼結体にはならない。ホットプレス法とHIP法とは焼結を促進するために加熱しながら圧力を加えるもので、無加圧焼結法よりは低温で焼結することができる。ホットプレス法とHIP法との違いは前者が一方方向加圧であり、複雑な形状の作成には不向きであるのに対し、後者の方が加圧力を高くすることができ、かつ等方的であるから収縮があっても3次元形状は保たれ、相似的に焼結体を作成することが可能である。これらの3つの方法は、物質の拡散を熱あるいは熱と圧力によって促進し焼結を行なうものである。しかしながら拡散を阻止する大きな障壁が存在する時には、熱と圧力のみでは焼結を進行させるのは不可能である。例えばアルミニウム粉末は表面に酸化物被膜が存在するため、前述の3つの方法で焼結するのは不可能である。

【0006】同様にチタンは酸化しやすく、かつ表面の強固な酸化皮膜の存在のために焼結が困難である。この状況を克服するものとして高周波誘導加熱がある。高周波誘導加熱法は金属チタン内部から発熱が起きるために焼結は比較的容易に進行し、またHAP自体は発熱しないため高温になりにくく分解が起きにくい特徴がある。

高周波誘導加熱を用い、最大限、Ti-30HAPまでの均一焼結体や一端が純チタンから他端がTi-30HAPまでの傾斜機能材料（Ti-30HAP）の作製が可能にしていた。しかし高周波誘導加熱は金属自身を加熱できるが、セラミックスのアパタイトは加熱できない。アパタイト含有量が多くなると加熱不十分になる欠点があり、アパタイト含有率30%以上では焼結不可能であった。

【0007】ハイドロキシアパタイトとチタン金属から従来法で複合材料が合成できない理由は明確にはなっていないが、チタンがハイドロキシアパタイトに吸着されたガスによって高温で酸化され、ハイドロキシアパタイトは焼結されるが、チタンが焼結されにくくなること、および還元性の強い反応を引き起こすチタンの存在下でアパタイトが分解しやすくなるためと推定される。このように従来技術では、チタンとアパタイトの原料を混合し焼結しても緻密な焼結体とすることは不可能であった。チタンの酸化とアパタイトの分解を抑制しながら同時複合焼結を進めるには、原材料の選択とともに焼結方法も工夫する必要がある。本発明の目的は緻密で破壊靱性の高い生体材料用リン酸カルシウム-チタン系複合材料、遅発分解しない強度傾斜材料を作製し、生体親和性と機械的特性を兼ね備えた安定で信頼性のある生体材料を作製すること、およびそのためにチタンの共存下でもアパタイトの分解が進行せずに十分な焼結を行なうことができる作製方法を確認することが目的である。

【0008】

【課題を解決するための手段】前述の4つの焼結法と異なるものとして放電プラズマシステム（SPS）法がある。この方法で使われる装置はホットプレス法と基本的には類似し、違いは電源と加熱方法である。ホットプレス法では真空容器内に組込まれた黒鉛ヒーターに交流を流し温度を上げて試料を加熱する。一方SPS法では試料を詰めた黒鉛型をホットプレスと同じ真空容器中に設置し上下からラムにより加圧する。ヒーターはなく上下のラムを通してミリ秒以下の間隔で直流を黒鉛型に流し、それを抵抗として温度を上げる。あるいはパルス直流を焼結の初期に流し、その後の大部分は短形波を乗せた連続直流を流すとする。

【0009】産業機器でパルス直流を流すものに放電加工機がある。これは電極間に間隙が存在し、そこに放電により熱プラズマが発生する。これを利用して導電体の加工が行なわれている。放電プラズマシステムにおいては、電気回路に間隙は存在しない。しかし黒鉛型を電気が流れるときには、電流の大部分は試料を囲む黒鉛型を流れるが、詰まっている粉体が絶縁体でも粒の表面を流れる漏れ電流が存在する。この電流がパルス直流であるとき、あるいは短形波を乗せた直流であれば、エネルギーの小さい放電プラズマが発生する。この放電プラズマにより粉体に吸着しているガスが除去され、金属あるいは

BEST AVAILABLE COPY

(4) 001-259017 (P2001-259017A)

は非酸化物セラミックスの酸化物被膜の一部を破壊されるため、従来法では焼結できなかったものでも焼結できるようになる。アルミニウム粉体もこのSPS法により緻密に焼結される。

【0010】本発明者はリン酸カルシウムとチタンからなる複合材料を緻密化できない理由は、吸着ガスによってチタン金属粒子表面に生成した酸化被膜によってチタン原子同士が直接接触するのが妨げられることに原因があると考え、SPS法を用いることによりチタン粒子間に放電が起こり、表面の酸化皮膜を破壊し、チタン原子の表面拡散による合体が可能になり、より低温でも焼結が容易に進行すると考えた。また酸化性雰囲気や不安定なアパタイトは真空中または不活性ガス中の還元性雰囲気やチタンの共存下で不安定になり、分解しやすくなるため、より低温で焼結することが必要である。SPS法を用いることにより、焼結性を向上させ焼結温度をより低温に移行することが可能になると考え研究を行なった。

【0011】リン酸カルシウムのうち生体材料用セラミックスとして最も長く使われているものはハイドロキシアパタイト（水酸化アパタイト）である。ハイドロキシアパタイトは $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の化学式で表わされる化合物である。ハイドロキシアパタイトには製法により結晶性、熱安定性の異なる様々な状態のものがあり、X線回折やフーリエ変換赤外線吸収スペクトルである程度判断できるが、チタンとの焼結体を作製するためには耐熱性の高いものが好ましい。これはハイドロキシアパタイトを一旦、1150-1300℃大気中で焼成してできた焼結体を粉砕し、粒度調整することによって得られる。このハイドロキシアパタイトは1300℃まで安定である。チタン粉体に関しては通常の金属粉末と水素化チタン粉末の2種類が存在する。水素化チタンは約4%の水素を含んでおり、この水素は加熱することにより解離し脱水素される。脱水素後は金属が酸化されるのを防ぐ効果を持ち、また脱水素した後のチタンは気孔性に富むから、本特許におけるように酸化物と複合材料を合成するとき、チタン金属の酸化を防止し、焼結の進行をうながす効果を持っている。

【0012】リン酸カルシウムとしてハイドロキシアパタイトのほか以下を用いることもできる。骨や歯の主要成分はハイドロキシアパタイトと言われているが、実際には一部、炭酸基を含んでいる。この意味で上記、ハイドロキシアパタイトにかわり炭酸水酸化アパタイトを用いることもできる。またフッ素は歯のう蝕予防に効果があり、フッ化アパタイトを用いることもできる。ハイドロキシアパタイトは水酸基を含むため、チタンとの複合材料を焼結する際には分解しやすくなる傾向があるが、これを避けるため水酸基の無いリン酸カルシウムとして第3リン酸カルシウムを用いることもできる。

【0013】リン酸カルシウムとチタン金属粉から合成

される複合材料は2種類である。1つは、均一組成の複合材料であり、もう1つは傾斜組成の複合材料である

【0014】均一組成の複合材料の合成方法は以下のようになる。リン酸カルシウム粉とチタン金属粉とを混合する。その混合割合はリン酸カルシウムを20%～80%とし、チタンを80%～20%とする。リン酸カルシウムを20%より少なくすると生体活性が低下しチタン金属と変わりなくなり、80%以上にすると靱性が低下しリン酸カルシウムの低靱性に近づくため、20～80%の範囲とするのが適当である。

【0015】前記混合粉体の焼結は2種類の方法で行なわれる。1つは粉体を黒鉛型につめ、それを放電プラズマシステムに設置する方法である。他はあらかじめ粉体を冷間静水圧プレスにより成形し、これをBN粉、SiC粉、Si₃N₄粉、炭素粉、AlN粉のいずれか少なくとも1種の粉を詰めた黒鉛型に埋め込み、その黒鉛型を放電プラズマシステムに設置する。後者の方法では、1300℃まで温度を上げてもBN粉、SiC粉、Si₃N₄粉、黒鉛粉、AlN粉は焼結しないので、これら粉体中に埋められた生成粉体には、等方的な圧力が加わるために、複雑形状を保持したまま成形体を焼結することができる。

【0016】放電プラズマシステムに黒鉛型を設置した後、真空あるいは窒素ガス、アルゴンガス等の非酸化性雰囲気にする。前記黒鉛型にパルス直流あるいは矩形波を加えた直流を流すか、あるいは最初パルス直流を流し、続いて矩形波を加えた直流を流して750～1300℃に0.1～60分間加熱することで、かさ密度95%以上のリン酸カルシウムチタン複合材料が合成できる。

【0017】複合材料の合成に使用される市販の放電プラズマシステムには2種類ある。すなわち直流のみを流すもの（主に住友炭鉱産業（株）で販売）と、最初の0～750秒間パルス直流を流した後は矩形波を加えた直流を流すもの（主にソディック（株）で販売）である。後者の装置を使えばパルス直流を流すことなく矩形波を乗せた直流のみを黒鉛型の加熱に使用できる。パルス直流と矩形波を乗せた直流では焼結に対する効果の違いはないと考えられている。

【0018】通常、チタンの焼結には1300℃以上の高温が必要であるが、SPS法の採用により最低750℃まで焼結温度を著しく下げることが可能になった。複合材料の焼結温度は、750℃より温度が低いと焼結が遅く、緻密な複合材料を合成することができず、1300℃以上に温度を上げると、ハイドロキシアパタイトの場合では分解しはじめるために、750～1300℃の範囲とするのが適当である。焼結の進行に伴って試料が収縮し、それが止まった温度を焼結温度とし、その温度に0.1～60分間保持して複合材料の合成を完了する。0.1分より短く焼結温度を制御することは困難であり、60分以上に時間を長くしても、焼結の進行はな

NOT AVAILABLE COPY

(5) 001-259017 (P2001-259017A)

いたため、焼結温度での保持時間は0.1～60分間である。

【0019】第2の複合材料である傾斜構造を持つ生体用材料の作成方法は次のようになる。中心と周辺部の間が傾斜組織となっている径方向に組成傾斜した複合材料の成形体は次のようにして行なうことができる。肉厚が0.1mm～10mmの細管にチタン粉を詰め、ゴム弾性を持つ高分子製の一端封じの内径2～80mmの太管に差し込み、細管と太管との間隙にリン酸カルシウム粉を入れ、細管を回転しながら抜き出し、細管近傍のチタン粉とリン酸カルシウム粉を混合し、チタン粉からリン酸カルシウム粉の間を両者の傾斜組織とする。傾斜組織を上手に作るために細管の端にひだ、あるいは小さい串根を取り付けておくといふ。この大管に入っている粉体を減圧にして、封止し、冷間静水圧プレスで加圧成形して、生成形体を作る。この生成形体の焼成は先に述べた焼結しない粉体に埋め込んで行なう方法を採用することによって完成される。図1にその模式図を示す。図中100%金属部（純チタン）である1はこの場合、芯材部であり、100%セラミックス部（純アパタイト）である3は外周部であり、濃度傾斜領域である2はその中間部にある。また金属チタンのパイプにチタンとリン酸カルシウムの混合粉末を詰め回転し遠心力により組成を径方向に傾斜させたパイプ状複合材料の模式図を図2に示す。この場合、外周部がチタン、内周部がアパタイトでその中間が傾斜組成の領域になる。焼結温度の選択は均一組成の焼結体作製には1000～1300℃が好ましい。傾斜材で遅延割れが発生する場合には800～1000℃が遅延割れの発生を防ぐ意味で好ましく、また使用するチタン粉末としては一旦、エタノールなどの溶媒に入れ攪拌した後、10分～1日の間の適切な時間静置し、上澄み液を除去し乾燥させる沈降法により微粉末除去したチタン粉末を用いると良い。

【0020】下部がチタン粉で上部がリン酸カルシウムで、その間が両者の傾斜組成となる長さ方向に組成傾斜した複合材料の成形体は次のようにして作成される。チタン粉85～30wt%を含むチタンとリン酸カルシウムの混合粉末を、一端封じのゴム状弾性を示す高分子管に入れ、そこへチタン粉とリン酸カルシウム粉の合計体積の10～500倍の水、アルコール等の溶媒を入れて攪拌し、重いチタン粉が底に、リン酸カルシウムを上部に、中間層が両者の傾斜組織になるように沈降させる。沈降が終了したら溶媒を抜き取り、乾燥してから減圧にして封止し、冷間静水圧プレスにより生成形体とする。ここでチタン粉末を85～30wt%とするのは、チタン粉を85wt%以上とすると、リン酸カルシウム部分が少なくなり、生体とのなじみが悪くなり、チタン粉を30wt%より少なくするとチタン部分が少なくなり、強度が小さくなるため、チタン粉は85～30wt%の

範囲が適当である。ここで作られた生成形体の焼成は、先に述べた焼結しない粉体に埋め込んで行なう方法を採用することによって完成される。図3にその模式図を示す。

【0021】上記、ゴム状弾性を示す型として塩化ビニルやテフロンチューブなどの高分子管、熱収縮性高分子管があり、複合材料な形状を作製する際には最終形態と相似な模型を加圧成形および焼結による体収縮を考慮に入れた大きさに金属、石膏、プラスチック製などで作製して模型とし、シリコーンゴムなどの弾性に富む印象材を用い、鍾型としての印象を採得して作製することができる。

【0022】傾斜材の作製法としては上記の沈降法のほかにチタン粉とリン酸カルシウム粉の配合比を0～100%の間で変えた多数の混合粉末をあらかじめ用意しておき、順次、組成が傾斜するように型に充填する乾式法もある。この場合の型としては黒鉛型に直接充填しSPSで焼結する方法とゴム状弾性を示す型に充填し、冷間静水圧プレスにより成形体とした後、先に述べた焼結しない粉体に埋め込んで行なう方法とがある。図4には人工歯根型に作られたシリコーンゴム型にチタン粉とリン酸カルシウム粉の配合比を0～100%の間で変えた多数の混合粉末を長さ方向に傾斜するように充填してできる傾斜機能型人工歯根の断面模式図を示す。図5には径方向と長さ方向の両者に組成傾斜した複合材料の模式図を示す。

【0023】

【発明の実施の形態】次に本発明を実施例にて示す。

【0024】

【実施例1】ハイドロキシアパタイトと水素化チタンとを各種割合で混合し、放電プラズマシステムを用いて、真空中で、40MPaの圧力をかけながら、1200℃まで12分間で昇温し、この温度に5分間保持して焼結を完了した。比較検討のために、ハイドロキシアパタイトのみの焼結も行なった。ここで得られたハイドロキシアパタイトーチタン焼結体のかさ密度、ヤング率、破壊靱性値のチタン含有量依存性を測定した結果をそれぞれ図6、図7、図8に示す。ハイドロキシアパタイトのみの焼結体は破壊靱性値が0.62±0.12MPa・m^{1/2}と小さいが、水素化チタンと複合させると、ハイドロキシアパタイト80%と水素化チタン20%から合成された複合材料の破壊靱性値は複合材料の中で一番小さいが、それでもハイドロキシアパタイトの2.7倍以上であり、複合材料とすることで飛躍的に破壊靱性値を向上させることができた。

【0025】

【実施例2】内径3mm、外径3.5mm、肉厚0.5mmのガラス製の細管（その端の外側には0.1mmの突起を6ヶ所取り付けられている）に、水素化チタン粉を詰めてから、内径4.5mmの一端封じのゴム管に差し込み中心に位置するように固定する。ゴムの太管とガラス

BEST AVAILABLE COPY

(6) 001-259017 (P2001 259017A)

の細管との間にハイドロキシアパタイト粉を詰めて、ガラス細管は1分間に5回転しながらゆっくり抜き出してから、ゴム大管を減圧にして封印し、静水圧プレスを用いて1000MPaで加圧成形する。この生成形体を結晶性BN粉を詰めた黒鉛型に埋め込み、40MPaで加圧しながら、1200℃まで15分間で昇温し、この温度に10分間保持して、中心がチタンで外側がハイドロキシアパタイトで、その中間が両者の傾斜組成となっている径方向に傾斜した生体用複合材料を合成した。このものの相対密度は98.5%であった。図1にその模式図を示す。図中100%金属部(純チタン)である1はこの場合、芯材部であり、100%セラミックス部(純アパタイト)である3は外周部であり、濃度傾斜領域である2はその中間部にある。

【0026】

【実施例3】粉末粒度15μm以下の水素化チタン粉0.15gと、20~45μmのハイドロキシアパタイト粉0.05gを、内径4mmの透明ゴム管に入れ、そこへ1m1のエタノールを入れて攪拌した後、粉末を分別沈降させる。沈降後、上澄みのみを除去し、40℃でゆっくり乾燥した。乾燥後、減圧下でゴム管を封印し、800MPaで加圧して成型する。この成形体を微粉のSiC粉中に埋め込んでから黒鉛型に入れ、アルゴン雰囲気中で、20MPaで加圧しながら、室温から1220℃まで15分間で昇温し、この温度に20分間保持して、下部がチタンで上部がハイドロキシアパタイトで、かつこの両者の中間が傾斜組成となっている生体用複合材料を合成した。これの開口は約0.5%で相対密度は98%であった。図3にその模式図を示す。

【0027】

【実施例4】粉末45μm以下の水素化チタン粉をエタノールを入れたビーカー内に投入して攪拌した後、10分~12時間沈降後、上澄み液を除去し、分別した粉末を乾燥し、微細粉末を含まない粒度揃ったチタン用粉末とした。20~45μmのハイドロキシアパタイト粉と混合し、水素化チタンが脱水素化して金属チタンとなった時に換算してハイドロキシアパタイト-チタンの重量比が5%刻みで0~100%までの混合粉末を用意した。順次、濃度が傾斜するように黒鉛型に入れ、アルゴン雰囲気中で、40MPaで加圧しながら、室温から800℃まで15分間で昇温し、この温度に20分間保持して、下部がチタンで上部がハイドロキシアパタイトで、かつこの両者の中間が傾斜組成となっている生体用複合材料を合成した。これを長さ方向に濃度が傾斜するように1×1×12mmの角材に切り出し、ラット大腿骨髄腔中に2週および4週埋入し、生体親和性試験を

行なったところ、いずれの試料も生体親和性に富み、特にHAPが多いほど新生骨のインプラント表面への直接接触率は高くなり、早期から良好な骨形成が進展することが示された。

【0028】

【実施例5】実施例4と作製する方法は同様であるが、図3の特に破壊靱性値が高い領域を選定したTi-20HAP~Ti-50HAP傾斜材を作製した。ほかにTi-20HAP~Ti-50HAP、Ti-50HAP~Ti-50HAP、純Ti~Ti-50HAP、Ti-50HAP~純HAPを作製した。すべて遅発膨張による目立つる現象を生じることなく安定であった。

【0029】

【発明の効果】放電プラズマ焼結法を用い、焼結効果の促進、焼結温度の低温化により、チタンの共存下でもアパタイトの分解が進行せずに十分な焼結を行ない、緻密で破壊靱性の高いリン酸カルシウム-チタン系複合材料、遅発分解しない濃度傾斜材料を作製することができる。本発明によれば生体親和性と機械的特性を兼ね備えた、安定で信頼性のある生体材料を作製でき、そのリン酸カルシウム-チタン複合材料は、靱性が大きいため人工骨としてあらゆる人体の骨の代替として使うことができる。またその他犬、猫のような動物の代替骨としても使用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 径方向に組成を傾斜させた棒状傾斜材の例の模式図。

【図2】 径方向に組成を傾斜させたパイプ状傾斜材の例の模式図。

【図3】 長さ方向に組成を傾斜させた棒状傾斜材の例の模式図。

【図4】 長さ方向に組成を傾斜させた人工歯根型傾斜材の例の断面模式図。黒丸は金属、白丸はセラミックスを表わす。

【図5】 径方向と長さ方向に組成を傾斜させた棒状傾斜材の例の模式図。

【図6】 ハイドロキシアパタイト-チタン焼結体のかさ密度のチタン含有量依存性

【図7】 ハイドロキシアパタイト-チタン焼結体のヤング率のチタン含有量依存性

【図8】 作製したハイドロキシアパタイト-チタン焼結体の破壊靱性値のチタン含有量依存性

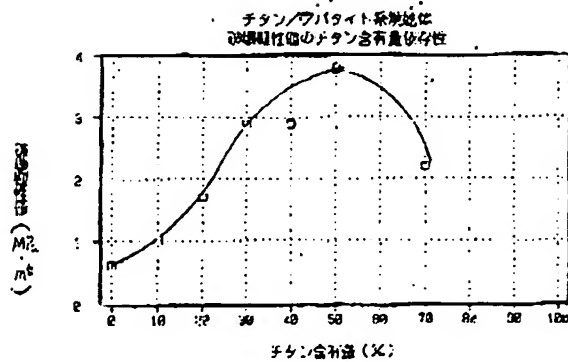
【符号の説明】

- 1-100%金属部
- 2-濃度傾斜部
- 3-100%セラミックス部

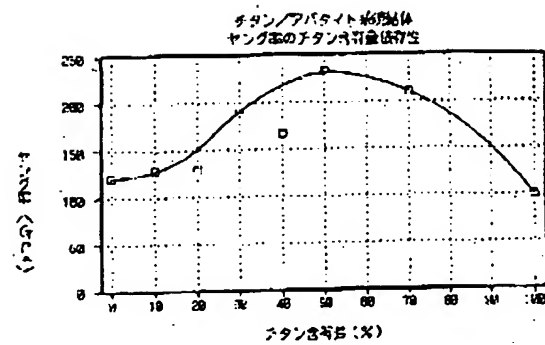
PREP AVAILABLE COPY

(7) 001-259017 (P2001-259017A)

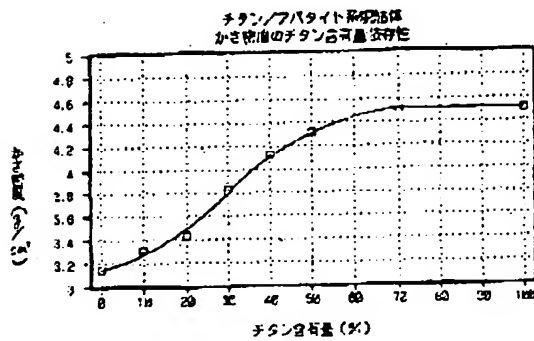
【図1】



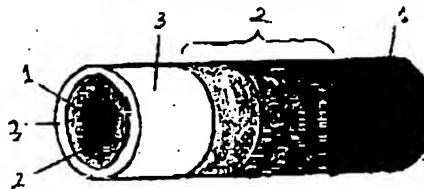
【図2】



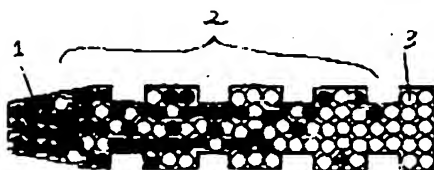
【図3】



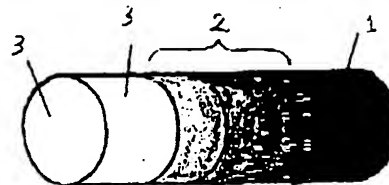
【図4】



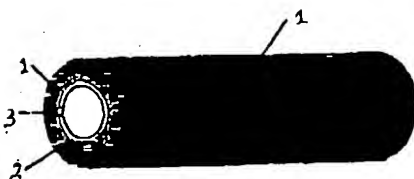
【図5】



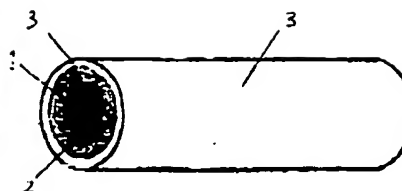
【図6】



【図7】



【図8】



BEST AVAILABLE COPY

(S) 001-259017 (P2001-259017A)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

(参考)

C 0 4 B 35/61

C 2 2 C 1/05

F

C 2 2 C 1/05

14/00

Z

29/00

Z

14/00

32/00

H

29/00

C 0 4 B 35/00

S

32/00

35/64

E

K

J

Fターム(参考) 4C059 AA02 AA04 AA08

4C081 AB03 AB06 AC03 BA17 CF011

CG02 DE08 DC04 EA04 EA15

4C097 AA01 BB01 CC06 DD07 DD10

MM04

4G030 AA08 AA41 AA61 BA35 CA03

GA09 GA19 GA23 GA27 GA31

4K018 AA06 AD20 EA21 EA22 JA16

KA70

BEST AVAILABLE COPY